

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Hisaichi MURAMOTO et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed November 7, 2003 : Attorney Docket No. 2003-1594A

PROCESS FOR FORMING CURED
GRADIENT COATING FILM AND
MULTILAYERED COATING FILM
CONTAINING THE SAME

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

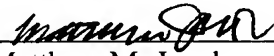
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-325629, filed November 8, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hisaichi MURAMOTO et al.

By 
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/gtg
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
November 7, 2003

538409
141
242

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 2 9
Application Number:

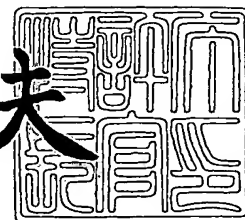
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 5 6 2 9]

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 5 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 186558

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/44

B05D 1/36

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 村本 壽市

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 泉宮 耕二

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】**【識別番号】** 100088801**【弁理士】****【氏名又は名称】** 山本 宗雄**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 013262**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0013074**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化複層塗膜およびこの塗膜を含む積層塗膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 種類の樹脂成分および硬化剤を含む水性塗料組成物を導電性基材上に電着塗装し、次いで加熱しながら層分離せしめ、その後硬化させる工程を包含する硬化複層塗膜の形成方法であって、
該樹脂成分として、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分および導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分が含まれ、
空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δa と、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δb とが、
 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にある、
硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 2】 少なくとも 2 種類の樹脂成分および硬化剤を含む水性塗料組成物を導電性基材上に電着塗装し、次いで加熱しながら層分離せしめ、その後硬化させる工程を包含する硬化複層塗膜の形成方法であって、
該樹脂成分として、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分および導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分が含まれ、
空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δa と、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δb とが、
 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にあり、
空気に直接接する樹脂層 (a) と、導電性基材に直接接する樹脂層 (b) と、樹脂層 (a) および (b) の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層 (c) とを有する硬化複層塗膜が形成される、硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 3】 前記導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の少なくとも 1 つがカチオン変性エポキシ樹脂である、請求項 1 または 2 記載の硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 4】 前記空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の少なくとも 1 つがカチオン変性アクリル樹脂である、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 5】 前記硬化剤がブロックドポリイソシアネートであって、ブロックドポリイソシアネートの溶解性パラメーター (δi) が前記溶解性パラメーター δa および δb に対して $\delta a \leq \delta i \leq \delta b$ の関係にある、請求項 1 または 2 記載の硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 6】 前記ブロックドポリイソシアネートの調製において、オキシム類およびラクタム類から選択される 1 種またはそれ以上の化合物が、封止剤として、使用される封止剤総量に対して 6 0 当量%以上用いられる、請求項 5 記載の硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 7】 得られた硬化複層塗膜が溶剤膨潤率 3 0 % 以下である、請求項 1 ～ 6 いずれかに記載の硬化複層塗膜の形成方法。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 いずれかに記載の硬化複層塗膜の形成方法によって得られた硬化複層塗膜上に、さらに上塗り塗料を塗装し焼き付ける、積層塗膜の形成方法。

【請求項 9】 硬化複層塗膜の形成方法において、電着塗装された電着塗膜を硬化させる前に硬化温度条件未満でプレヒートを行い、次いでウェットオンウェットでさらに上塗り塗料を塗装した後、電着塗膜と上塗り塗膜とを同時に焼き付ける、請求項 8 記載の積層塗膜の形成方法。

【請求項 1 0】 空気に直接接する樹脂層 (a) と、導電性基材に直接接する樹脂層 (b) と、樹脂層 (a) および (b) の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層 (c) とを有する硬化複層塗膜であって、該塗膜の溶剤膨潤率が 3 0 % 以下である硬化複層塗膜が電着塗装された導電性基材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料産業分野、なかでも自動車塗装分野において有用な、硬化複層塗膜の形成方法およびこの塗膜を含む積層塗膜の形成方法に関する。また、電着塗膜あるいは硬化複層塗膜上に直接上塗り塗料を塗装する中塗りレス (2 コート塗装システム) の積層塗膜の形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、塗料分野とくに自動車塗装分野において、省資源、省コストおよび環境負荷（VOCおよびHAPS等）削減の課題を解決するため、塗装工程の短縮化が強く求められている。すなわち、従来の自動車の塗装仕上げ手順である電着プライマー塗装、中塗り塗装および上塗り塗装の3コート塗装に対して、電着プライマー塗装後に上塗り塗装を直接行う中塗りレス（2コート塗装システム）により塗装工程数を削減し、しかも3コート膜と同等の外観、上塗りとの密着性、耐候性および耐食性を保持することのできる塗膜形成方法が求められている。

【0003】

上記中塗りレスによる電着塗装に関する技術としては、例えば特公平2-33069号公報に二層塗膜形成型厚膜電着塗料組成物が開示されている。この発明は、組成中に軟化点80℃以上のカチオン性アクリル樹脂と、軟化点75℃以下のカチオン性フェノール型エポキシ樹脂とを含み、それらの重量比を1～30対1とするものである。この組成物から形成された塗膜は、耐食性良好なエポキシ系下層と、耐候性良好なアクリル系上層の二層構造を有するとしている。

【0004】

また、特公平6-99652号公報では、特定範囲の表面張力を有するエポキシ系カチオン電着性樹脂および非イオン性被膜形成樹脂から、硬化複層塗膜を形成できることが開示されている。

【0005】

特開平8-333528号公報（特許文献1）および特開平10-292131号公報（特許文献2）には、アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、アミン変性エポキシ系カチオン樹脂の溶解性パラメーターより低い値を有する（自己架橋性）アクリル系カチオン樹脂およびブロックポリイソシアネート硬化剤から、硬化複層塗膜を形成できることが開示されている。

【0006】

また、特開2000-345394号公報（特許文献3）の発明では、互いに不相溶な少なくとも2種類の樹脂間に溶解性パラメーターにおいて1.0以上の差異を持たせることによって、完全層分離状態の電着塗膜を形成し、2コート膜

の防錆性および耐候性の両立化を可能にできることが開示されている。

【0007】

しかしながら、上記特公平2-33069号、特公平6-99652号、特開平8-333528号（特許文献1）、および特開平10-292131号（特許文献2）の各公報に記載の発明は、単に電着塗膜中の樹脂分離手段を示したものであり、この開示から3コート膜に匹敵する優れた塗膜外観、および耐候性を有する硬化複層塗膜を形成するには不充分であった。

【0008】

また、上記特公平2-33069号公報の発明では、軟化点75℃以下のカチオン性フェノール型エポキシ樹脂を使用するため、形成される硬化塗膜の耐溶剤性、防食性等の物性を低下させる心配があった。一方、上記特公平6-99652号公報の発明では、使用する非イオン性皮膜形成樹脂は、カチオン性等のイオン性皮膜形成樹脂と比較して上塗り層との密着性に優れているとはいえず、この点に関しては別の視点による新たな解決方法を探す必要があった。

【0009】

特開2000-345394号公報（特許文献3）の発明では、互いに不相溶な樹脂間に溶解性パラメーターにおいて1.0以上の差異を持たせることによって、完全な層分離状態の硬化複層塗膜を形成することは可能である。しかし、この発明により得られた硬化複層塗膜の上に溶剤型上塗り塗装を施す場合において、上塗り塗料中に含まれる溶剤に対する耐性を向上させる（すなわち硬化複層塗膜の溶剤膨潤性を下げる）ことを目的として適当な硬化剤を用いても、耐溶剤性の十分な向上は得られなかった。耐溶剤性が不十分な硬化複層塗膜に対して溶剤型上塗り塗料を塗装すると、硬化複層塗膜に溶剤が浸透してしまい、それにより上塗り塗料の流動性が失われ、得られる積層塗膜の仕上がり性が悪化するという不具合が生じる。また、硬化複層塗膜中の分離層界面が明瞭であることから生じると考えられる、長期間での耐候劣化による層間剥離不良が生じるという問題も見出され、より耐候剥離性に優れた硬化複層塗膜を形成する方法を見出す必要があった。

【0010】

【特許文献 1】

特開平 8-333528 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-292131 号公報

【特許文献 3】

特開 2000-345394 号公報

【0011】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、塗料産業分野、なかでも自動車塗装分野において有用な、優れた外観および耐溶剤性を有する硬化複層塗膜の形成方法およびこの塗膜を含む積層塗膜の形成方法を提供することにある。また、電着塗膜あるいは硬化複層塗膜上に直接上塗り塗料を塗装する中塗りレス（2 コート塗装システム）の積層塗膜の形成方法を提供することにある。

【0012】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するため、本発明は、少なくとも 2 種類の樹脂成分および硬化剤を含む水性塗料組成物を導電性基材上に電着塗装し、次いで加熱しながら層分離せしめ、その後硬化させる工程を包含する硬化複層塗膜の形成方法であって、この樹脂成分として、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分および導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分が含まれ、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δa と、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δb とが、 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にある、硬化複層塗膜の形成方法を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】

また、本発明は、上記の形成方法であって、空気に直接接する樹脂層（a）と、導電性基材に直接接する樹脂層（b）と、樹脂層（a）および（b）の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層（c）とを有する硬化複層

塗膜の形成方法も提供する。

【0014】

上記導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分は、カチオン変性エポキシ樹脂であることが好ましい。一方、上記空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂主成分は、カチオン変性アクリル樹脂であることが好ましい。

【0015】

また、上記硬化剤として、溶解性パラメーター (δi) が溶解性パラメーター δa および δb に対して $\delta a \leq \delta i \leq \delta b$ の関係にあるブロックドポリイソシアネートを使用するのが好ましい。

【0016】

さらに本発明は、上記各方法によって得られた硬化複層塗膜上にさらに上塗り塗料を塗装し、焼き付ける工程による積層塗膜の形成方法も提供する。中でも、電着塗膜が未硬化の段階で硬化温度条件未満でプレヒートを行い、ウェットオンウェットでさらに上塗り塗料を塗装した後、電着塗膜と上塗り塗膜とを同時に焼き付ける、いわゆる 2 コート 1 ベーク方法が塗膜外観を一層向上させる点で好適である。

【0017】

本明細書中において、電着塗装により被塗物に塗装された焼付硬化前の塗膜を電着塗膜といい、この電着塗膜を焼付硬化させて得られる複層構造の塗膜を硬化複層塗膜という。また、本発明による電着塗膜または硬化複層塗膜上にさらに上塗り塗装を施して得られた膜を積層塗膜という。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の方法においては、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分（以下、樹脂成分 A という。）の溶解性パラメーター (δa) と、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分（以下、樹脂成分 B という。）の溶解性パラメーター (δb) とが一定の関係にある樹脂成分を用いる。本明細書中、 δa は樹脂成分 A の溶解性パラメーターを表わし、 δb は樹脂成分 B の溶解性パラメーターを表わす。本発明において、樹脂成分 A および樹脂成分 B として、 $0.2 < (\delta$

$b - \delta a) < 1.0$ の関係にある樹脂成分を選択する。この関係にある樹脂成分は、互いに難相溶な関係にある。 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にあるとは、 $\Delta\delta = \delta b - \delta a$ が 1.0 に近い値の関係にある不相溶に近い関係にあるものから、 $\Delta\delta$ が 0.2 を超える程度の幾分相溶性を欠くものまでが含まれている。上記溶解性パラメーターを有する 2 種類の樹脂成分を用いれば必要な難相溶性を確保することができる。

【0019】

一般に、樹脂間の溶解性パラメーター δ の差 ($\Delta\delta$) が最小限 0.2 を超えると幾分相溶性を失い始めて、塗膜が分離構造を呈し始めると考えられる。また、 $\Delta\delta \geq 1.0$ の範囲では、特開 2000-345394 号公報に記載のように、完全な二層分離構造膜となる。本発明のように、樹脂成分 A と樹脂成分 B の樹脂間の溶解性パラメーター δ の差が $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にある両樹脂成分が含まれる水性塗料組成物で電着塗装をすることにより、空気に直接接する樹脂層 (a) と、導電性基材に直接接する樹脂層 (b) と、樹脂層 (a) および (b) の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層 (c) とを有する硬化複層塗膜を形成することができる。本明細書中において、このような硬化複層塗膜の構造を傾斜層分離構造という。尚、 $\Delta\delta \leq 0.2$ の範囲では、ほぼ完全な相溶状態の塗膜となり、硬化複層塗膜を得ることができない。

【0020】

樹脂成分 A と樹脂成分 B の樹脂間の溶解性パラメーター δ の差が $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ となる樹脂成分を選択することは、空気に直接接する樹脂層および導電性基材に直接接する樹脂層の両層を十分に硬化させる観点からも有用である。本発明において、樹脂成分 A および樹脂成分 B は、硬化剤によって硬化する。硬化剤としては後述する様にブロックドポリイソシアネートを用いるのが好ましいが、この場合、硬化剤であるブロックドポリイソシアネートも固有の溶解性パラメーター (δ_i) を有する。そのため、樹脂成分 A と樹脂成分 B の樹脂間の溶解性パラメーター δ の差が大きいと、一方の樹脂層に硬化剤が過剰に存在し、他方の樹脂層では硬化剤が不足するという現象が生じ得、それにより樹脂層の硬化不良、および耐溶剤性、耐候性、耐食性などの低下といった不具合が生じ

得る。本発明において、樹脂成分Aと樹脂成分Bの樹脂間の溶解性パラメーター δ の差が $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ となる樹脂成分を選択することにより、これらの不具合を生じさせる、樹脂成分Aおよび樹脂成分Bに対する硬化剤の不均一な拡散を解消することが可能となった。

【0021】

上記の溶解性パラメーター δ とは、当該業者等の中で一般にSP（ソルビリティ・パラメーター）とも呼ばれるものであって、樹脂の親水性または疎水性の度合いを示す尺度であり、また樹脂間の相溶性を判断する上でも重要な尺度である。溶解性パラメーターは、例えば濁度測定法などをもとに数値定量化することができる（参考文献：K. W. Suh, D. H. Clarke J. Polymer. Sci., A-1, 5, 1671 (1967).）。

【0022】

本発明の方法で使用する樹脂成分Aは、層分離を誘導する樹脂成分ということもできる。このような溶解性パラメーター δ に基づく関係を満足する樹脂成分Aの少なくとも1つは、カチオン変性アクリル樹脂であることが好ましい。

【0023】

カチオン変性アクリル樹脂は、分子内に複数のオキシラン環および複数の水酸基を含んでいるアクリル共重合体とアミンとの開環付加反応によって合成することができる。このようなアクリル共重合体は、グリシジル（メタ）アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリルモノマー（例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、あるいは2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのような水酸基含有（メタ）アクリルエステルと、 ϵ -カプロラクトンとの付加生成物）と、その他のアクリル系および／または非アクリルモノマーとを共重合することによって得ることができる。

【0024】

その他のアクリル系モノマーの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、

リレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートが挙げられる。また、非アクリルモノマーの例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリルニトリル、（メタ）アクリルアミドおよび酢酸ビニルを挙げることができる。

【0025】

上記のアクリル共重合体のグリシジル（メタ）アクリレートに基づくオキシラン環の全部を、1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環させ、カチオン変性アクリル樹脂とすることができる。

【0026】

また、アミノ基を有するアクリルモノマーを他のモノマーと共重合することによって直接カチオン変性アクリル樹脂を合成する方法もある。この方法では、上記のグリシジル（メタ）アクリレートの代りにN，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジ-*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有アクリルモノマーを使用し、これをヒドロキシル基含有アクリルモノマーおよび他のアクリル系および／または非アクリル系モノマーと共重合することによってカチオン変性アクリル樹脂を得ることができる。

【0027】

かくして得られたカチオン変性アクリル樹脂は、上記の特開平8-333528号公報に挙げられるように、必要に応じてハーフブロックジイソシアネート化合物との付加反応によってブロックイソシアネート基を導入し、自己架橋型カチオン変性アクリル樹脂とすることもできる。

【0028】

樹脂成分Aは、ヒドロキシル価が50～150の範囲となるように分子設計することが好ましい。ヒドロキシル価が50未満では塗膜の硬化不良を招き、反対に150を超えると硬化後塗膜中に過剰の水酸基が残存する結果、耐水性が低下することがある。また、数平均分子量は1000～20000の範囲であれば好適である。数平均分子が1000未満では硬化形成塗膜の耐溶剤性等の物性が劣る。反対に20000を超えると、樹脂溶液の粘度が高くなり、得られた樹脂の

乳化分散等の操作上ハンドリングが困難なばかりか、得られる硬化複層塗膜の膜外観が著しく低下してしまうことがある。なお、樹脂成分Aとして1種のみの樹脂を使用してもよく、また2種あるいはそれ以上を使用してもよい。

【0029】

本発明の方法で使用する、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂（樹脂成分B）は、導電性基材に対して防錆性を発現するような樹脂であることが必要である。このような樹脂の例として、カチオン電着塗料の分野ではカチオン変性エポキシ樹脂が良く知られており、本発明においても好適に用いることができる。一般にカチオン変性エポキシ樹脂は、出発原料樹脂分子内のエポキシ環を1級アミン、2級アミンあるいは3級アミン酸塩等のアミン類との反応によって開環して製造される。出発原料樹脂の典型例は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。また他の出発原料樹脂の例として、特開平5-306327号公報に記載されたオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を挙げることができる。このエポキシ樹脂は、ジイソシアネート化合物、またはジイソシアネート化合物のNCO基をメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られたビスウレタン化合物と、エピクロルヒドリンとの反応によって得られるものである。

【0030】

上記出発原料樹脂は、アミン類によるエポキシ環の開環反応の前に、2官能のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等により鎖延長して用いることができる。また同じくアミン類によるエポキシ環の開環反応の前に、分子量またはアミン当量の調節、熱フロー性の改良等を目的として、一部のエポキシ環に対して2-エチルヘキサノール、ノニルフェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルのようなモノヒドロキシ化合物を付加して用いることもできる。

【0031】

エポキシ環を開環し、アミノ基を導入する際に使用し得るアミン類の例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン酸塩、N, N-ジメチルエタノールアミン酸塩などの1級、2級または3級アミン酸塩を挙げることができる。また、アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンの様なケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミンも使用することができる。これらのアミン類は、全てのエポキシ環を開環させるために、エポキシ環に対して少なくとも当量で反応させる必要がある。

【0032】

上記カチオン変性エポキシ樹脂の数平均分子量は1500～5000の範囲が好ましい。数平均分子量が1500未満の場合は、硬化形成塗膜の耐溶剤性および耐食性等の物性が劣ることがある。反対に5000を超える場合は、樹脂溶液の粘度制御が難しく合成が困難なばかりか、得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難となることがある。さらに高粘度であるがゆえに加熱・硬化時のフロー性が悪く塗膜外観を著しく損ねる場合がある。

【0033】

樹脂成分Bは、ヒドロキシル価が50～250の範囲となるように分子設計することが好ましい。ヒドロキシル価が50未満では塗膜の硬化不良を招き、反対に250を超えると硬化後塗膜中に過剰の水酸基が残存する結果、耐水性が低下することがある。さらに樹脂成分Bの軟化点は、80℃以上、さらに好ましくは100℃以上のものを用いることが、本発明の目的である硬化形成塗膜の耐溶剤性、耐候性、耐食性あるいは塗膜外観の高次元における両立化を達成する上で望ましい。なお、樹脂成分Bとして1種だけの樹脂を使用してもよく、また2種あるいはそれ以上を使用してもよい。

【0034】

樹脂成分Aの溶解性パラメーター δa と樹脂成分Bの溶解性パラメーター δb とは、上記のように $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にある。溶解性パラメーター δ は樹脂の親水・疎水性の度合いを示す尺度であるため、その数値 δb

が上記範囲内において樹脂成分 A より高い樹脂成分 B（カチオン変性エポキシ樹脂等）は空気層側よりもむしろ金属等の表面極性の高い導電性基材表面に対する親和性が高いと言える。したがって、樹脂成分 B は、電着塗装後、加熱・硬化時に、金属材料等の導電性基材に接する側に樹脂層を形成する傾向がある。また樹脂成分 A は、B とは逆に空気層側に移動して樹脂層を形成することになる。この様に双方の樹脂の溶解性パラメーターの差異が樹脂層の分離を引き起こす推進力になると考えられる。そして、前記範囲内の $\Delta\delta$ に制御される場合において、本発明目的の硬化複層塗膜が形成される。

【0035】

上記樹脂層の分離状況を確認するには、硬化複層塗膜の断面をビデオマイクロスコープによって目視観察するか、走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察する方法がある。また、各樹脂層を構成する樹脂成分を同定するには、例えば全反射型フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-ATR）を使用することができる。

【0036】

樹脂成分 A（例えばカチオン変性アクリル樹脂）と樹脂成分 B（例えばカチオン変性エポキシ樹脂）との水性塗料組成物中での配合比率は、重量比で好ましくは 70/30～30/70、さらに好ましくは 60/40～40/60 である。配合比率が 70/30～30/70 の範囲を外れた場合は、電着塗装、焼き付け後の硬化塗膜が複層構造とならず、配合比率の高い方の樹脂が連続相を形成し、低い方の樹脂が分散相を形成する海島構造（またはマイクロドメイン構造）になってしまうことがある。

【0037】

樹脂成分 A および B は、そのままエマルションとして水中に乳化分散させるか、あるいは各樹脂中のアミノ基を中和できる量の酢酸、蟻酸、乳酸等の有機酸で中和処理し、カチオン化エマルションとして水中に乳化分散させる。乳化分散は樹脂成分 A および B 別々に行うことが好ましいが、両方の樹脂を混合して乳化分散させてもよい。この乳化分散の工程では、少なくともいずれかの樹脂エマルションに硬化剤を内包させることができる。硬化剤としては、加熱時に各樹脂成分

を硬化させることが可能であれば、どのような種類のものでも良いが、その中でも電着樹脂の硬化剤として好適なブロックドポリイソシアネートが推奨される。

【0038】

上記ブロックドポリイソシアネートの原料であるポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（3量体を含む）、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族ポリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらを適当な封止剤でブロック化することにより、上記ブロックドポリイソシアネートを得ることができる。

【0039】

上記封止剤の例としては、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノール等の一価のアルキル（または芳香族）アルコール類、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセロソルブ類、フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾール等のフェノール類、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類、およびε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムに代表されるラクタム類が好ましく用いられる。とくにオキシム類およびラクタム類の封止剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点から好適である。ブロックドポリイソシアネートの調製において、上記のオキシム類およびラクタム類から選択される1種またはそれ以上の化合物を、封止剤として、使用される封止剤総量に対して60当量%以上の量で用いるのが好ましい。さらには、65当量%以上の量で用いるのがより好ましい。本発明においては、上記の低温解離型封止剤の使用量を制限することによって、得られる硬化塗膜を、必要とされる架橋度に制御することができる。そのことによって後述する様に、得られる硬化塗膜を、必要とされる溶剤膨潤率に調整することが可能となる。

【0040】

上記ブロックドポリイソシアネートは、封止剤の単独あるいは複数種の使用によってあらかじめブロック化しておくことが望まれる。ブロック化率については、樹脂成分AあるいはBと反応させる目的がなければ、塗料の貯蔵安定性確保のためにも100%にしておくことが好ましい。

【0041】

上記ブロックドポリイソシアネートの樹脂成分AおよびBの合計量に対する配合比は、硬化塗膜の利用目的などで必要とされる架橋度に応じて異なるが、塗膜物性や上塗り塗装適合性を考慮すると15～40重量%の範囲が好ましい。この配合比が15重量%未満では塗膜硬化不良を招く結果、機械的強度などの塗膜物性が低くなることがあり、また、上塗り塗装時に、塗料中に含まれる溶剤によって塗膜が侵されるなど外観不良を招く場合がある。一方、40重量%を超えると、逆に硬化過剰となって、耐衝撃性等の塗膜物性不良などを招くことがある。なお、ブロックドポリイソシアネートは、塗膜物性や硬化度の調節等の都合により、複数種を組み合わせて使用しても良い。

【0042】

さらに、ブロックドポリイソシアネートの溶解性パラメーター (δ_i) は、樹脂成分Aの溶解性パラメーター δ_a および樹脂成分Bの溶解性パラメーター δ_b の間に位置する値、すなわち $\delta_a \leq \delta_i \leq \delta_b$ に設定することが、層分離後のそれぞれの層へのブロックドポリイソシアネートの分配溶解を可能とし、樹脂成分Aを含む層の硬化性の確保と樹脂成分Bを含む層の同時硬化を両立化せしめる上で重要である。この関係は、硬化複層塗膜中の層間密着性の向上とさらに上塗り塗装後の多層外観の向上をもたらすなど本発明を成立させる上で重要な設計指針である。

【0043】

本発明による、樹脂成分Aの溶解性パラメーター δ_a と、樹脂成分Bの溶解性パラメーター δ_b との間に $0.2 < (\delta_b - \delta_a) < 1.0$ の関係にある樹脂成分を用い、かつ、前記オキシム類およびラクタム類から選択される低温解離型の封止剤を、使用される封止剤総量に対して60当量%以上用いることによって、

得られる硬化複層塗膜の溶剤膨潤率を30%以下に抑制することができる。

【0044】

上記溶剤膨潤率は、次式によって算出されるものである。

$$\text{溶剤膨潤率 (\%)} = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

式中、W0：溶剤浸漬前の硬化複層塗膜重量、W1：溶剤浸漬（20℃、5日間）後の硬化複層塗膜重量を示す。

【0045】

ここに示す溶剤は、対象となる溶剤型上塗り塗料に含まれる配合比相当の混合溶剤が適当と考えられるが、代替の単独溶剤としてメチルイソブチルケトン（MIBK）を用いても再現良く測定できるため、本明細書中における溶剤膨潤率の測定では、MIBKを用いる。

【0046】

硬化複層塗膜の溶剤膨潤率を30%以下、好ましくは20%以下に制御することにより、硬化複層塗膜上にさらに上塗り塗料（特に溶剤型の上塗り塗料）を塗装した積層塗膜の仕上がり外観を向上させることができる。上記溶剤膨潤率が30%を超える場合は、上塗り塗料中の溶剤が過度に吸い込まれてしまい、その結果、焼付け時の塗料フロー性が損なわれ、積層塗膜の外観が悪化する。

【0047】

本発明の方法で形成される傾斜層分離型電着膜とは、深さ方向に都合3つの層を有する構造と見なすことができる。この構造中には、空気に直接接する樹脂層（a）と、導電性基材に直接接する樹脂層（b）と、樹脂層（a）および（b）の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層（c）とが含まれ、空気／塗膜界面から塗膜／導電性基材界面へ向かう深さ方向において、樹脂成分Aの均一層、樹脂成分Aおよび樹脂成分Bの混合層、そして樹脂成分Bの均一層の順で構成される。この構造により、例えば耐候試験における塗膜剥離性で評価されるような導電性基材に直接接する樹脂層と空気に直接接する樹脂層との密着性が向上し得る。その結果、中塗りレスの2コート塗装における耐候性試験においても、耐候劣化による剥離が生じるという不具合が解消される。本発明の方法を例えば自動車塗装分野で使用すると、自動車塗膜の長期間の耐候性保証を与

えることができる。

【0048】

必要に応じて、上記樹脂成分Aの一部をポリエステル樹脂で置換してもよい。この置換により、本発明における硬化複層塗膜と上塗り塗膜との密着性を改良したり、積層塗膜の外観を向上させることができる。ここで用いられるポリエステル樹脂は、例えば、多塩基酸とポリオールとを常法により脱水縮合させて得ることができる。ポリエステル樹脂とは、その樹脂骨格または側鎖上に酸基を含むポリエステル樹脂を意味する。

【0049】

上記ポリエステル樹脂は、樹脂成分Aと同様に、その溶解性パラメーター $\delta a'$ において、前式 $0.2 < (\delta b - \delta a') < 1.0$ の制限を受ける。

【0050】

上記ポリエステル樹脂に含まれる酸基の量は、酸価で3～20、好ましくは5～15の範囲であることが好ましい。3未満であると、上塗りとの密着性が劣る恐れがある。一方、20を超えると、ブロックドポリイソシアネートを硬化剤として用いた場合の硬化不良が生じたり顔料のペースト化が困難となる恐れがある。

【0051】

ポリエステル樹脂の水酸基価は50～200の範囲であるのが好ましい。水酸基価が50未満では塗膜の硬化不良を招き、反対に200を超えると硬化後塗膜中に過剰の水酸基が残存する結果、耐水性が低下することがある。さらに、数平均分子量は1000～10000の範囲が好ましい。数平均分子量が1000未満では硬化形成塗膜の耐溶剤性等の物性が劣る。反対に10000を超えると、樹脂溶液の粘度が高くなり、得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難なばかりか、得られた硬化複層塗膜の膜外観が著しく低下してしまうことがある。なお、ポリエステル樹脂は、1種のみ使用することもできるが、2種あるいはそれ以上の種類を使用して塗膜性能のバランス化を計ってもよい。

【0052】

上記ポリエステル樹脂は、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロール

プロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリオール成分と、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸成分およびそれらの無水物とを反応させて製造することができる。必要に応じて γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類、さらに変性剤としてヤシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の各種飽和および／または不飽和脂肪酸、それらのモノ、ジあるいはトリグリセライド、カージュラー E-10（炭素数 10 の分岐状アルキル基を有するモノエポキシド、シエル化学社製）等を用いて製造してもよい。

【0053】

また、上記ポリエステル樹脂はウレタン結合を一部適量含んでいてもよい。ウレタン結合は、例えば分子鎖の両末端に水酸基を有するポリ- γ -ブチロラクトンあるいはポリ- ϵ -カプロラクトン等のポリエステルポリオールの両末端に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートをウレタン結合させ、一部鎖延長して、これを上記ポリオール成分の一部として使用することにより、ポリエステル樹脂の樹脂骨格または側鎖上に導入することができる。

【0054】

さらに上記ポリエステル樹脂として、その樹脂骨格または側鎖上に第 3 級カルボキシル基を含む樹脂を使用するのが好ましい。第 3 級カルボキシル基とは、そのカルボキシル基が直接結合している炭素原子に水素がひとつも結合していない基である。第 3 級カルボキシル基は酸基としての活性度が低く、これをポリエステル樹脂に導入することにより、樹脂成分の溶解性パラメーターの調節を容易に行うことができる。また、ポリエステル樹脂がその樹脂骨格または側鎖上に第 3 級カルボキシル基を有することにより、樹脂成分中における酸性基間の相互作用が低くなり、その結果塗膜の熱フロー性が向上し得る。これにより、顔料の分散状態に依存することなく、加熱硬化時において膜平滑性が確保され、外観を向上

させることができると考えられる。さらに、硬化剤としてメラミン樹脂を用いた場合には、そのメラミン樹脂の硬化反応での触媒として作用することが期待される。

【0055】

樹脂骨格または側鎖上に第3級カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、第3級カルボキシル基を有するジオール化合物、例えば2, 2'-ジメチロールプロピオン酸、2, 2'-ジメチロールブタン酸、2, 2'-ジメチロールヘキサン酸、2, 2'-ジメチロールオクタン酸または2, 2'-ジメチロールデカン酸等を、上記ポリオール成分の一部として使用することにより製造することができる。この第3級カルボキシル基を有するジオール化合物の使用量は、ポリエステル樹脂の全酸価に占める第3級カルボキシル基が80%以上となる量で使用するのが好ましく、上記酸価に占める第3級カルボキシル基がほとんど全てとなる量で使用するのがさらに好ましい。

【0056】

上記ポリエステル樹脂は、必要に応じてハーフブロックジイソシアネート化合物との付加反応やメラミン樹脂の一部共縮合を行うことにより、自己架橋型樹脂とすることもできる。このように自己架橋型としたものは硬化反応性に優れるため、本発明において好適に用いられる。

【0057】

上記ポリエステル樹脂を水性塗料組成物中へ配合する場合、樹脂成分Aおよび／またはBと共に乳化分散するのが好ましい。ポリエステル樹脂は、水性媒体中において分散能力を持たないからである。このようにして調製した場合、水性塗料組成物中において、樹脂成分Aおよび／またはBがエマルションのシェル部を、上記アニオン性ポリエステルがコア部を構成する、コア／シェル構造で分散すると考えられる。

【0058】

上記ポリエステル樹脂は、樹脂成分Aの総量を100重量部とした場合、5～40重量部の範囲で置き換えて配合するのが好ましい。5重量部未満では、上記に示した上塗り密着および塗膜外観の十分な改良効果が得られない。また40重

量部を超えると、水性媒体への分散の際にエマルションのコア部が大きくなりすぎて、エマルション調製が困難になる場合がある。

【0059】

本発明の方法で使用する顔料は、通常塗料に使用される顔料であればとくに制限なく使用することができる。使用する顔料の例として、カーボンブラック、二酸化チタン、グラファイト等の着色顔料、カオリン、珪酸アルミニウム（クレー）、タルク等の体質顔料、リンモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料が挙げられる。これらの中でも、電着塗装後の硬化複層塗膜中において特に重要なものは、二酸化チタンである。二酸化チタンは着色顔料として隠蔽性が高く、しかも安価であることから、自動車ボデー向けの硬化複層塗膜用に最適である。なお、上記顔料は単独で使用することもできるが、目的に合わせて複数種使用するのが一般的である。

【0060】

上記顔料は、硬化複層塗膜中の全顔料重量を P、硬化複層塗膜を形成する顔料以外の全ビヒクル成分の重量を V と表わした場合、 P/V が $1/10 \sim 1/3$ の範囲となる量で含有されるのが好ましい。ここで顔料以外の全ビヒクル成分とは、顔料以外の塗料を構成する全固形成分（樹脂成分 A および B、それぞれの硬化剤および顔料分散樹脂など）を意味する。上記 P/V が $1/10$ 未満では、顔料不足により塗膜に対する光線および水分などの腐食要因の遮断性が過度に低下し、実用レベルでの耐候性や耐食性を発現できないことがある。また、 P/V が $1/3$ を超えると、顔料過多により硬化時の粘性増大を招き、フロー性が低下して塗膜外観が著しく悪化することがある。なお、この比率は、本発明で用いられる水性塗料組成物中における、全顔料重量に対する全ビヒクル成分の重量と実質的に同じである。

【0061】

また本発明においては、樹脂成分 B を含む樹脂層（b）中の顔料濃度を、樹脂成分 A および B による混合層（c）を介して、樹脂成分 A を含む樹脂層（a）中の顔料濃度と比べて高くして、顔料濃度にも傾斜性を与えることが可能である。そのためには、上記顔料の少なくとも 1 つについて、樹脂成分 B と相溶性を有し

、かつ樹脂成分 A とは難相溶な分散樹脂を使用して顔料分散ペーストを製造し、これを含む水性塗料組成物を調製することが好ましい。特に顔料分散樹脂の溶解性パラメーター δp が、樹脂成分 B の溶解性パラメーター δb とは 0.2 以下の差にあり、かつ樹脂成分 A の溶解性パラメーター δa とは 0.2 を超える差があれば可能である。溶解性パラメーター δp と δb との差が 0.2 を超える場合は、顔料分散樹脂と樹脂成分 B との間で完全な相溶性が確保されず、電着塗膜を加熱しても顔料が樹脂成分 B を含む樹脂層へ配向しにくくなり、その結果、得られる塗膜の耐食性能が低下することがある。また、溶解性パラメーター δp と δa との差が 0.2 以下のときは、顔料分散樹脂と樹脂成分 A との間で完全に相溶してしまうことがあり、樹脂成分 A を含む樹脂層にも顔料が配向し易くなる。その結果、得られる塗膜の外観品質をが悪化するおそれがある。

【0062】

顔料分散樹脂の種類および組成に関しては、樹脂成分 B と同一のものか、あるいはそれと近似する組成で、かつ上記溶解性パラメーターの条件を満足するものが好適である。また、顔料に対する分散樹脂の適性配合量は、5～40 固形分重量%（対顔料重量）である。分散樹脂の配合量が 5 未満の場合は、顔料分散安定性を確保することが困難となり、また 40 を超える場合は塗膜の硬化性の制御が困難になる場合がある。

【0063】

本発明の方法に使用する水性塗料組成物は、互いに難相溶な少なくとも 2 種類の樹脂成分（樹脂成分 A および樹脂成分 B）、硬化剤および顔料を含むものであり、その調製は、樹脂成分 A、B、顔料（顔料分散ペースト）および硬化剤を一括して混合した後、中和剤を含む水性媒体中で水性エマルジョン化する方法がある。また、各樹脂成分を、それぞれに適合した硬化剤とともに中和剤を含む水性媒体中で別々にエマルジョン化した後、上記配合比率を満足するように各エマルジョンをブレンドする方法もある。このうち好ましいのは後者の別々にエマルジョン化する方法であり、これにより塗料の安定性を確保することが容易となる。なお、上記中和剤の例としては、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸および蟻酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸、アセチルグリシン酸等の有機酸を挙げることができ

る。

【0064】

上記水性塗料組成物は、固形分濃度が15～25重量%の範囲となるように調整することが好ましい。固形分濃度の調節には水性媒体（水単独かまたは水と親水性有機溶剤との混合物）を使用して行う。また、塗料組成物中に少量の添加剤を導入しても良い。添加剤の例としては紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、塗膜表面平滑剤、硬化促進剤（有機スズ化合物など）などを挙げることができる。それらの中で硬化促進剤である有機スズ化合物は、本発明において必要とされる複層硬化塗膜の架橋度を得るために、錫量として塗料固形分の0.5～5重量%の範囲で添加されるのが好ましい。

【0065】

本発明の硬化複層塗膜を形成するためには、被塗物である導電性基材に陰極（カソード極）端子を接続し、上記水性塗料組成物の浴温15～35℃、負荷電圧100～400Vの条件で、乾燥膜厚10～50 μ m、好ましくは20～40 μ mとなる量の塗膜を電着塗装する。その後140～200℃、好ましくは160～180℃で10～30分間焼き付ける。ここでの加熱によって、電着塗装された水性塗料組成物に含有される樹脂成分Aおよび樹脂成分B、顔料分散樹脂は各樹脂固有の溶解性パラメーターに応じて配向する。そして焼き付けを終了する塗膜硬化時には、樹脂成分Aが空気に直接接する側に、樹脂成分Bが導電性基材に直接接する側にあり、しかも顔料が樹脂成分Bを含む層内に主として存在する複層構造の電着硬化膜となる。なお、上記焼き付けの加熱方法は、当初から目的温度に調節した加熱設備に塗装物を入れる方法と、塗装物を入れた後に昇温する方法がある。

【0066】

上記方法によって形成された硬化複層塗膜上に、さらに上塗り塗料を塗装して焼き付けることによって、密着性および外観に優れた2コート仕様の積層塗膜を形成することができる。この積層塗膜形成は2コート2ベーク塗装方法である。なお、上記上塗り塗料は、溶剤型、水性、粉体のいずれのタイプであっても構わないが、本発明の効果を発現させるためには、溶剤型上塗り塗料の使用が好まし

い。

【0067】

また自動車塗装分野では近年の省エネルギー化の要求から、焼き付け工程を短縮する方法が一般的である。すなわち、上記方法によって電着塗装を行った後、未硬化の塗膜上にウェットオンウェットで上塗り塗料を塗装し、電着塗膜と上塗り塗膜を同時に焼き付ける2コート1ベーク塗装方法が採用されている。本発明の複層電着膜の形成には、この2コート1ベーク塗装方法を適用するのも好ましい。ただしその場合は、電着膜内部の層分離が起こる温度であって電着塗膜の硬化に必要な温度以下の温度に設定してプレヒートした上で、上塗り塗装を施すことが、塗膜外観を損なわずに目的の積層塗膜を得るためには望ましい。上記プレヒート温度は通常60～130℃の範囲が好適である。

【0068】

【発明の効果】

本発明により、塗装産業分野、特に自動車塗装分野において有用な、硬化複層塗膜の形成方法およびこの硬化複層塗膜を含む積層塗膜の形成方法が提供される。また、電着塗膜あるいは硬化複層塗膜上に直接上塗り塗料を塗装する中塗りレス（2コート塗装システム）の積層塗膜の形成方法が提供される。本発明により得られる硬化複層塗膜およびこの塗膜を含む積層塗膜は、3コート膜に匹敵する優れた外観、耐溶剤性、耐候性および耐食性を有する。かつ、本発明による硬化複層塗膜の形成方法およびこの電着塗膜を含む積層塗膜の形成方法は、工程短縮、コスト削減および環境負荷低減を目指す新規塗装システムを構築する上で重要な役割を果たす。

【0069】

【実施例】

以下に製造例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。各例中の「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

【0070】

製造例1（ブロックドポリイソシアネート硬化剤の製造）

攪拌機、窒素導入管、冷却管および温度計を備え付けた反応容器にイソホロン

ジイソシアネート 222 部を入れ、メチルイソブチルケトン 56 部で希釈した後ブチル錫ジラウレート 0.2 部を加え、50℃まで昇温の後、メチルエチルケトオキシム 17 部を内容物温度が 70℃を超えないように加えた。そして赤外吸収スペクトルによりイソシアネート残基の吸収が実質上消滅するまで 70℃で 1 時間保温し、その後 n-ブタノール 43 部で希釈することによって固形分 70% の目的のブロックドポリイソシアネート（溶解性パラメーター $\delta_i = 11.8$ ）を得た。

【0071】

製造例 2（ブロックドポリイソシアネート硬化剤の製造）

攪拌機、窒素導入管、冷却管および温度計を備え付けた反応容器にヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 199 部を入れ、メチルイソブチルケトン 39 部で希釈した後ブチル錫ジラウレート 0.2 部を加え、50℃まで昇温の後、メチルエチルケトオキシム 58 部（使用される封止剤総量に対して 67 当量%に相当）、エチレングリコールモノ 2-エチルヘキシルエーテル 57 部（使用される封止剤総量に対して 33 当量%に相当）を内容物温度が 70℃を超えないように加えた。そして赤外吸収スペクトルによりイソシアネート残基の吸収が実質上消滅するまで 70℃で 1 時間保温し、その後 n-ブタノール 43 部で希釈することによって固形分 80% の目的のブロックドポリイソシアネート（溶解性パラメーター $\delta_i = 11.1$ ）を得た。

【0072】

製造例 3（カチオン変性エポキシ樹脂エマルション「樹脂成分 B」の製造）

攪拌機、デカンター、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備え付けた反応容器に、エポキシ当量 188 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名 DER-331J、ダウケミカル社製）2400 部とメタノール 141 部、メチルイソブチルケトン 168 部、ジラウリン酸ジブチル錫 0.5 部を仕込み、40℃で攪拌し均一に溶解させた後、2, 4- α -2, 6-トリレンジイソシアネート（80/20 重量比混合物）320 部を 30 分間かけて滴下したところ発熱し、70℃まで上昇した。これに N, N-ジメチルベンジルアミン 5 部を加え、系内の温度を 120℃まで昇温し、メタノールを留去しながらエポキシ当量が 500 になる

まで120℃で3時間反応を続けた。さらに、メチルイソブチルケトン644部、ビスフェノールA341部、2-エチルヘキサン酸413部を加え、系内の温度を120℃に保持し、エポキシ当量が1070になるまで反応させた後、系内の温度が110℃になるまで冷却した。ついでジエチレントリアミンジケチミン（固形分73%のメチルイソブチルケトン溶液）241部とN-メチルエタノールアミン192部の混合物を添加し110℃で1時間反応させることによりカチオン変性エポキシ樹脂を得た。この樹脂の数平均分子量は2100、水酸基価は160であり、樹脂軟化点はJIS-K-5665に基づいて測定したところ130℃であった。赤外吸収スペクトル等の測定から、樹脂中にオキサゾリドン環（吸収波数；1750 cm⁻¹）を有していることが確認された。また溶解性パラメーター $\delta b = 11.4$ であった。

【0073】

こうして得られたカチオン変性エポキシ樹脂中へ、上記製造例1で製造したブロックポリイソシアネート硬化剤1834部、酢酸90部を加えた後、イオン交換水で不揮発分32%まで希釈した後、減圧下で不揮発分36%まで濃縮し、カチオン変性エポキシ樹脂を主体とする水性エマルション（以下、E1と記す）を得た。

【0074】

製造例4（カチオン変性アクリル樹脂エマルション「樹脂成分A1」の製造）

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備え付けた反応容器に、メチルイソブチルケトン50部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持した。さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート20.2部、スチレン17.3部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート30部、n-ブチルアクリレート29.3部、メチルメタクリレート3.2部およびt-ブチルパーオクトエート4部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下し、その後さらにt-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下して115℃で1.5時間保持した。得られたカチオン変性アクリル樹脂は、固形分65%、数平均分子量6400、ヒドロキシル価=87であり、溶解性パラメーター $\delta a = 11.0$ であった。

【0075】

さらに、この樹脂溶液に対して製造例 2 で製造したブロックドポリイソシアネート硬化剤 4 0 部を加えて 3 0 分間攪拌し、つぎにエチレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル 1 0 部、酢酸 3 部を加え、イオン交換水で不揮発分 3 2 % まで希釈した後、減圧下で不揮発分 3 6 % まで濃縮し、カチオン変性アクリル樹脂を主体とする水性エマルション（以下、E 2 と記す）を得た。

【0 0 7 6】

製造例 5（カチオン変性アクリル樹脂エマルション「樹脂成分 A 2」の製造）

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備え付けた反応容器に、メチルイソブチルケトン 5 0 部を仕込み、窒素雰囲気下 1 1 5 °C に加熱保持した。そこへ 2 -ヒドロキシエチルメタクリレート 2 0 . 2 部、*n* -ブチルアクリレート 2 6 . 8 部、2 -エチルヘキシルメタクリレート 4 . 1 部、N, N -ジメチルアミノエチルメタクリレート 3 0 部、スチレン 1 8 . 9 部および *t* -ブチルパーオクトエート 4 部の混合物を滴下ロートから 3 時間かけて滴下し、その後 *t* -ブチルパーオクトエート 0 . 5 部をさらに滴下して 1 1 5 °C で 1 . 5 時間保持した。得られたカチオン変性アクリル樹脂は固形分 6 5 %、数平均分子量 6 5 0 0、ヒドロキシル価 = 8 7 であり、溶解性パラメーター $\delta a = 1 0 . 7$ であった。

【0 0 7 7】

この樹脂溶液に対して製造例 2 で製造したブロックドポリイソシアネート硬化剤 4 0 部を加えて 3 0 分間攪拌した後、エチレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル 1 0 部、酢酸 3 部を加え、イオン交換水で不揮発分 3 2 % まで希釈した後、減圧下で不揮発分 3 6 % まで濃縮し、カチオン変性アクリル樹脂を主体とする水性エマルション（以下、E 3 と記す）を得た。

【0 0 7 8】

製造例 6（ポリエステル樹脂の製造）

攪拌機、冷却器、デカンター、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備え付けた反応容器に、ヒドロキシピバレイック酸ネオペンチルグリコールエステル 6 1 部、トリメチロールプロパン 1 8 0 部、ネオペンチルグリコール 1 5 2 部、ヘキサヒドロフタル酸 2 1 8 部、イソフタル酸 1 5 6 部、2, 2' -ジメチロール

ブタン酸 50 部、 ϵ -カプロラクトン 104 部、カージュラー E79 部（シェル化学製 モノエポキシ化合物）および反応触媒としてジブチル錫オキシド 2 部と還流溶剤としてキシレン 30 部を仕込み、窒素雰囲気下 150℃ に加熱保持した。その後 210℃ で 230℃ に昇温し、脱水縮合反応を約 5 時間行った。その後、希釈溶剤としてメチルイソブチルケトン 240 部を加えた。

【0079】

得られたポリエステル樹脂溶液は固形分 80% であり、その樹脂の数平均分子量は 1000、酸価は 8、ヒドロキシル価は 180 であり、樹脂の溶解性パラメーター $\delta a'$ は 11.0 であった。

【0080】

製造例 7（カチオン変性アクリル樹脂エマルション「樹脂成分 A4」の製造）

製造例 4 で得られたカチオン変性アクリル樹脂 123 部に対して、製造例 6 で得られたポリエステル樹脂 25 部および製造例 2 で製造したブロックドポリイソシアネート硬化剤 40 部を加えて 30 分間攪拌した後、エチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 10 部、酢酸 3 部を加え、イオン交換水で不揮発分 32% まで希釈した後、減圧下で不揮発分 36% まで濃縮し、カチオン変性アクリル樹脂を主体とする水性エマルション（以下、E4 と記す）を得た。

【0081】

比較製造例 1（カチオン変性アクリル樹脂エマルション「樹脂成分 A5」の製造）

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備え付けた反応容器に、メチルイソブチルケトン 50 部を仕込み、窒素雰囲気下 115℃ に加熱保持した。そこへ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20.2 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 27.8 部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 30 部、n-ブチルアクリレート 12.7 部、スチレン 9.3 部および t-ブチルパーオクトエート 4 部の混合物を滴下ロートから 3 時間かけて滴下し、その後 t-ブチルパーオクトエート 0.5 部を滴下して 115℃ で 1.5 時間保持した。得られたカチオン変性アクリル樹脂は固形分 65%、数平均分子量 6400、ヒドロキシル価 = 87 であり、溶解性パラメーター $\delta a = 10.4$ であった。

【0082】

この樹脂溶液に対して製造例2で製造したブロックドポリイソシアネート硬化剤40部を加えて30分間攪拌した後、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル10部、酢酸3部を加え、イオン交換水で不揮発分32%まで希釈した後、減圧下で不揮発分36%まで濃縮し、カチオン変性アクリル樹脂を主体とする水性エマルジョン（以下、E5と記す）を得た。

【0083】

製造例8（顔料分散樹脂の製造）

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器にエポキシ当量198のビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポン829、シェル化学社製）710部、ビスフェノールA289.6部を仕込んで、窒素雰囲気下150～160℃で1時間反応させ、ついで120℃まで冷却後、2-エチルヘキサノール化ハーフブロック化トリレンジイソシアネートのメチルイソブチルケトン溶液（固形分95%）406.4部を加えた。反応混合物を110～120℃で1時間保持した後、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル1584.1部を加えた。そして85～95℃に冷却して均一化させた。

【0084】

上記反応物の製造と平行して、別の反応容器に2-エチルヘキサノール化ハーフブロック化トリレンジイソシアネートのメチルイソブチルケトン溶液（固形分95%）384部にジメチルエタノールアミン104.6部を加えたものを80℃で1時間攪拌し、ついで75%乳酸水141.1部を仕込み、さらにエチレングリコールモノn-ブチルエーテル47.0部を混合、30分攪拌し、4級化剤（固形分85%）を製造しておいた。そしてこの4級化剤620.5部を先の反応物に加え酸価1になるまで混合物を85から95℃に保持し、顔料分散樹脂（樹脂固形分56%、平均分子量2200、溶解性パラメーター $\delta_p = 11.3$ ）を得た。

【0085】

製造例9（顔料分散ペーストの製造）

サンドミルを用いて、製造例8で得られた顔料分散樹脂を含む下記配合の顔料

分散ペースト（以下、P1と記す）を調製した。

【表1】

配合	(部)
製造例8の顔料分散樹脂	53.6
二酸化チタン	88.0
カーボンブラック	2.0
リンモリブデン酸アルミニウム	10.0

【0086】

実施例1～4および比較例1

製造例3、4、5、7および比較製造例1で得られた各種カチオン変性樹脂エマルジョン（E1～E5）、製造例9で得られた顔料分散ペースト（P1）、および脱イオン水を使用して水性塗料組成物（固形分濃度は全て20%）を調製した。各塗料中には硬化促進剤としてジブチル錫オキシドの乳化エマルジョンペーストを錫量にして塗料固形分量の1.5%になるように配合した。各種材料の組み合わせ、配合比（樹脂固形分比、ただし硬化剤重量は含めずに計算した）および顔料／樹脂ビヒクル（全ビヒクル重量。硬化剤重量も含む）の比率P／Vを実施例1～4および比較例1については表2に示した。なお、表2中において、 δa は上記樹脂成分Aの溶解性パラメーター、 δb は上記樹脂成分Bの溶解性パラメーター、 $\delta a'$ は上記ポリエステル樹脂の溶解性パラメーター、 δp は顔料分散樹脂の溶解性パラメーター、 δi はポリイソシアネートの溶解性パラメーターを表わす。

【0087】

【表 2】

実施例および 比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
樹脂エマルジョン				
重量配合比	E1/E2 (60/40)	E1/E3 (40/60)	E1/E4 (60/40)	E1/E5 (50/50)
δa	11.0	10.7	11.0	10.4
δb	11.4	11.4	11.4	11.4
$\delta b - \delta a$	0.4	0.7	0.4	1.0
$\delta a'$	—	—	11.0	—
顔料分散樹脂				
δp	11.3	11.3	11.3	11.3
$\delta b - \delta p$	0.1	0.1	0.1	0.1
$\delta p - \delta a$	0.3	0.6	0.3	0.9
δi	11.1	11.1	11.1	11.1
P/V	1/5	1/6	1/7	1/5

【0088】

上記実施例および比較例の配合による水性塗料組成物を用いて、リン酸亜鉛処理銅板に対して焼き付け後の硬化複層塗膜の膜厚が $20 \mu m$ になるような電圧で電着塗装し、 $160^\circ C$ で 15 分間焼付けを行った。得られた硬化複層塗膜に対する各種性能評価結果を実施例 1～4 および比較例 1 については表 3 に示す。表 3 中の各項目について以下に説明する。

【0089】

硬化複層塗膜の層分離状態

ビデオマイクロスコープで断面の目視観察を行った。また複層分離膜の場合、各層を構成する主樹脂は FTIR-ATR 分析により同定した。

【0090】

顔料濃度

SEM-EDXによって測定した。二酸化チタンおよびリンモリブデン酸アルミニウムの各層における相対的な顔料濃度の関係は、それぞれチタンおよびアルミニウム原子の分布状態から目視で判断した。

【0091】

硬化複層塗膜の溶剤膨潤率 (%)

次式によって算出した。

$$\text{溶剤膨潤率 (\%)} = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

式中、W0：溶剤浸漬前の硬化複層塗膜重量、W1：溶剤浸漬（20℃、5日間）後の硬化複層塗膜重量、を表わす。試験塗膜片のサイズ：50×50mmの面積片、膜厚：20μmとした。溶剤としてメチルイソブチルケトン（MIBK）を使用した。

【0092】

SDT

塗板にナイフで素地に達するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験（5%食塩水、55℃）を480時間行い、粘着テープによってカット部両側から剥離した剥離部の最大幅で示した。

【0093】

上塗りゴバン目密着

塗膜約20μmの硬化複層塗膜上に有機溶剤型アルキッド系上塗り塗料（日本ペイント製オルガセレクトシルバー）を乾燥膜厚25～30μmにスプレー塗装し、140℃で20分間焼き付けて得られた塗膜に、カッターナイフを用いて2mm×2mmのゴバン目100個を作り、その表面に粘着テープを粘着し、急激に剥離した後の塗面に残ったゴバン目の数を記録した。

【0094】

電着膜表面粗度 (Ra)

膜厚20μmの硬化複層塗膜の表面粗度を表面粗度測定機（ミットヨ株式会社製サーフテスト211）を用いて、測定長さ（カットオフ）2.5mmにおける測定値を示した。

【0095】

積層塗膜仕上がり性（ウェーブスキャンT）

膜厚 2 0 μ m の硬化複層塗膜上に有機溶剤型メタリックベース塗料（日本ペイント社製 S P M - 1 7 0 - 1 / 1 9 9 B シルバー）およびクリア塗料（日本ペイント社製 M A C - O - 3 8 0 ）を塗装して焼き付けた後、得られた塗膜の表面平滑性を独国 BYK-Gardner 社製「ウェーブスキャン-T」を用いて測定した。W 1、W 2 および F の値を評価値とした。W 1 および W 2 値は測定数値が小さいほど、また F 値は大きいほど仕上がり性が高いと判断される。

【 0 0 9 6 】

SWM

上記鮮映性を測定した総合塗板（2 コート多層膜）をサンシャインウエザオメーターへ取り付け、4 0 0 0 H 時間照射後、6 0 度グロスを測定し、初期値に対する保持率を求めた。試験板を温水（4 0 $^{\circ}$ C）に 1 0 日間浸漬した後、試験板上にカッターナイフを用いて 2 mm \times 2 mm のゴバン目 1 0 0 個を作り、その表面に粘着テープを粘着し、急激に剥離した後の塗面に残ったゴバン目の数を記録した。

【 0 0 9 7 】

【表 3】

実施例および比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
電着膜断面観察		傾斜層 分離	傾斜層 分離	傾斜層 分離	完全 2 層 分離
顔 料 濃 度	二酸化チタン	$a^* < c < b$	$a^* < c < b$	$a^* < c < b$	$a^* < b$
	リンモリブデン酸	$a^* < c < b$	$a^* < c < b$	$a^* < c < b$	$a^* < b$
	アルミニウム				
硬化複層塗膜の溶剤 膨潤率(%)		12	20	15	40
S D T		0.1mm	0.1mm	0.1mm	0.2mm
上塗りゴバン目 密着		100/100	100/100	100/100	100/100
電着膜表面粗度(Ra)		0.25	0.24	0.20	0.28
積層塗膜 仕上がり 性	W1/W2 値	8/12	6/10	5/8	20/37
	F 値	4.8	4.8	4.9	4.0
S	光沢保持率(%)	80	84	82	70
W	耐候・耐温水	100/100	100/100	100/100	50/100
M	剥離試験				

(注) 顔料濃度：各層の顔料濃度の相対差を不等号で示した。 $a^* \approx 0$ (ほぼ a 層がクリア層の場合)

【0098】

上記実施例および比較例から、本実施例で製造した水性塗料組成物を使用すれば、耐食性、密着性、表面平滑性に優れた硬化複層塗膜を形成することができる。本発明の方法による、硬化複層塗膜に直接溶剤型上塗り塗料を塗装して形成した積層塗膜は、中塗りレスにもかかわらず優れた仕上がり性を有することが明らかである。特に従来の完全 2 層分離型のもの（比較例）と比較して、上塗り塗装

後の積層塗膜の仕上がり性および耐候性試験はより優れた結果を示しており、長期間における耐候性確保が可能になった。

【0099】

実施例 7

実施例 1 および 4 で形成した複層電着未硬化塗膜（硬化時に電着膜として $20\ \mu\text{m}$ の膜厚となるように電着塗装済）を、あらかじめ 110°C で 10 分間プレヒートした後、有機溶剤型メタリックベース塗料（日本ペイント社製 SPM-170-1/199B シルバー）およびクリア塗料（日本ペイント社製 MAC-O-380）を塗装して電着と上塗り塗膜の同時焼き付け（ 155°C 、20 分間）を行った。それぞれの積層塗膜仕上がり性（ウェーブスキャン-T）は実施例 1 のものが（ $W1=10$ 、 $W2=15$ および $F=4.7$ ）および実施例 4 が（ $W1=8$ 、 $W2=12$ および $F=4.7$ ）と優秀であった。また、上記 110°C 、10 分間のプレヒートによって、電着塗膜は未硬化ながらも層分離を完了していることが塗膜断面の観察によって確認された。

【0100】

以上説明したように、本発明の方法は、空気に直接接する樹脂層（a）を構成する樹脂成分 A の溶解性パラメーター δa と、導電性基材に直接接する樹脂層（b）を構成する樹脂成分 B の溶解性パラメーター δb とを、 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ とすることにより、電着塗装後加熱時に、上記互いに難相溶な少なくとも 2 種類の樹脂成分が層分離し、空気に直接接する樹脂層（a）と、導電性基材に直接接する樹脂層（b）と、樹脂層（a）および（b）の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層（c）とを有する硬化複層塗膜を形成することができる。すなわち本発明の方法で形成する傾斜層分離型電着膜とは、深さ方向に都合 3 つの層構造を有するものと見なすことができる。

【0101】

そして、上記導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分としてカチオン変性エポキシ樹脂を用いる場合、この樹脂の有する水酸基等の親水基との親和性により、上記の層分離時においてカチオン変性エポキシ樹脂は導電性基材側に配向する。それにより、硬化複層塗膜の耐食性、耐溶剤性を発現させることがで

きる。さらに、上記カチオン変性エポキシ樹脂成分と難相溶な樹脂成分の少なくとも1つを、カチオン変性アクリル樹脂とする場合は、耐候性を発現させることができる。

【0102】

加えて、上記硬化剤としてブロックドポリイソシアネートを使用し、かつこのブロックドポリイソシアネートの溶解性パラメーター (δi) を、上記溶解性パラメーター δa および δb の間 ($\delta a \leq \delta i \leq \delta b$) に設定することにより、各樹脂層に対する硬化剤の分散性を高めることができる。これにより、各層が均一に硬化された硬化複層塗膜を得ることが可能となる。

【0103】

これらの形成方法により、硬化複層塗膜の溶剤膨潤率を30%以下に制御することができる。その結果、硬化複層塗膜上に溶剤型上塗り塗料を塗装した2コート塗装を行っても、3コート塗装並の仕上がり性を発現させることができる。

【0104】

本発明の形成方法により、空気に直接接する樹脂層 (a) と、導電性基材に直接接する樹脂層 (b) と、樹脂層 (a) および (b) の間に形成される、両樹脂層を構成する樹脂成分による混合層 (c) とが含まれる、硬化複層塗膜を得ることができる。この構造の硬化複層塗膜は、例えば耐候試験における塗膜剥離性で評価されるような導電性基材に直接接する樹脂層と空気に直接接する樹脂層との密着性が向上し得る。その結果、中塗りレスの2コート塗装における耐候性試験においても、耐候劣化による剥離が生じるという不具合が解消される。本発明の方法を例えば自動車塗装分野で使用すると、自動車塗膜の長期間の耐候性保証を与えることができる。

【0105】

以上の形成方法による、電着塗膜あるいは硬化複層塗膜上に、さらに上塗り塗料を塗装し、焼き付けることにより、従来の2コート塗装系と比較して焼き付け後の塗膜の外観、上塗り層との密着性、長期間耐候性および耐食性の高度な両立化を達成した積層塗膜を形成することができる。したがって本発明の方法は、塗料産業分野上とりわけ自動車塗装分野において、中塗りレスの工程短縮、コスト

削減および環境負荷（VOCおよびHAPs）低減および自動車の長期品質保証
を目指す新規塗装システムを構築する上で重要な役割を果たすものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗料産業分野、なかでも自動車塗装分野において有用な、優れた外観および耐溶剤性を有する硬化複層塗膜の形成方法およびこの塗膜を含む積層塗膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも 2 種類の樹脂成分および硬化剤を含む水性塗料組成物を導電性基材上に電着塗装し、次いで加熱しながら層分離せしめ、その後硬化させる工程を包含する硬化複層塗膜の形成方法であって、樹脂成分として、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分および導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分が含まれ、空気に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δa と、導電性基材に直接接する樹脂層を構成する樹脂成分の溶解性パラメーター δb とが、 $0.2 < (\delta b - \delta a) < 1.0$ の関係にある、硬化複層塗膜の形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社